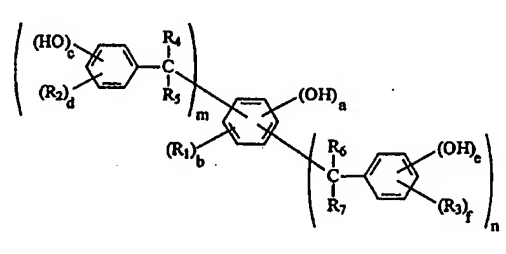
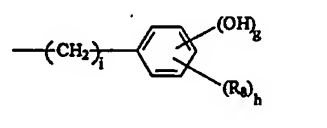




PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 G03F 7/023, 7/004, H01L 21/027</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/34829</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月15日(15.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06729</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月1日(01.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/351581 1998年12月10日(10.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (EP: (AT BE CH&amp;LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE); CN KRについてのみ) クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)(CH/CH) CH-4132 ムッテンツ1 ロートハウスシュトラッセ61 Muttentz, (CH)</p> <p>(71) 出願人 (日本についてのみ) クラリアント ジャパン株式会社 (CLARIANT (JAPAN) K.K.)(JP/JP) 〒113-8662 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート センターオフィス9階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 薄田謙二(SUSUKIDA, Kenji)(JP/JP) 西川雅人(NISHIKAWA, Masato)(JP/JP) 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka, (JP) 荒野明男(ARANO, Akio)(JP/JP) 〒562-0045 大阪府箕面市瀬川2丁目18番8号 第3モンセリバー201号室 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鎗尾宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POSITIVELY PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A positively photosensitive resin composition which exhibits high sensitivity and a high resolving power, can form good patterns and attain a high aspect ratio and an excellent throughput in the production, and is reduced in the process dependence of dimensional accuracy. This composition comprises (i) a photosensitive novolac resin prepared either by reacting an alkali-soluble novolac resin freed from low-molecular-weight components by fractionation with an o-naphthoquinonediazide compound or by subjecting a reaction product of an alkali-soluble novolac resin with an o-naphthoquinonediazide compound to fractionation to thereby free the reaction product from low-molecular-weight components and (ii) a low-molecular compound having a phenolic hydroxyl group.</p>		

(57)要約

本発明は、高感度、高解像力で、良好なパターンを形成することができ、高アスペクト比を有するとともに製造時のスループットも優れ、寸法精度のプロセス依存性も小さいポジ型感光性樹脂組成物である。

このポジ型感光性組成物は、(i)分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂とオーナフトキノンジアジド化合物との反応生成物またはアルカリ可溶性ノボラック樹脂とオーナフトキノンジアジド化合物との反応生成物を分別処理することにより低分子量成分を除去した分別処理物からなる感光性ノボラック樹脂、および(ii)フェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

## ポジ型感光性樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、新規なポジ型感光性樹脂組成物に関し、さらに詳細には、半導体製造、LCDパネルの液晶表示装置の表示面作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等に好適な、感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型感光性樹脂組成物に関する。

10

## 背景技術

LSIなどの半導体集積回路や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来から

15 フォトリソグラフィ法が用いられている。フォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が最も広く用いられている。この

20 組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特許第3,666,473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許第4,115,128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報、特開昭62-51459号公報等多くの文献に種々の組成の

25 ものが記載されている。

これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これ

までノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。  
ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来  
知られた樹脂の物性などを改善することにより、優れた特性を有する感  
光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-14  
5 0235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂  
に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-9  
7347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第25903  
42号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いる  
ことにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示  
10 されている。

これまでの種々の技術開発により、数多くのキノンジアジド化合物含  
有ポジ型感光性樹脂組成物が実用化されるとともに、今までの研究開発  
により感光性樹脂膜厚と解像線幅のアスペクト比もおよそ5:1にまで  
改善されてきている。

15 一方、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体  
素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターンの加工が  
要求されるようになってきている。特にこのような超微細な加工が要求  
される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も  
求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット（単位  
20 時間当たりの収量）を向上させることも求められている。このため感光  
性樹脂組成物の高感度化、寸法精度のプロセス依存性が小さいことも重  
要な条件となっている。しかし、従来知られた感光性樹脂組成物は、い  
ずれもこれら全ての条件を同時に満たすものはなく、問題があった。

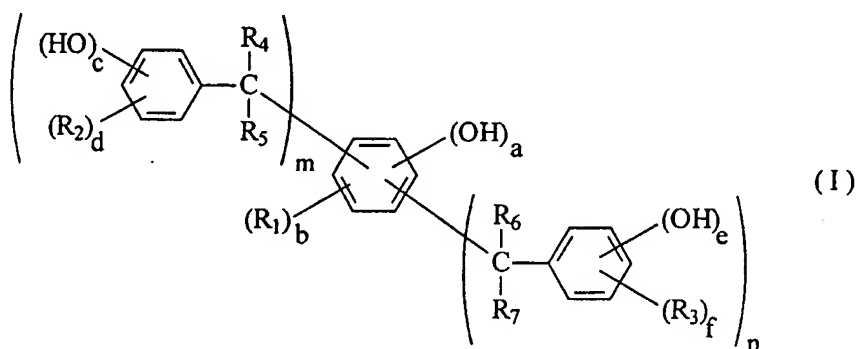
本発明は、これら従来から要望されていた全ての特性を同時に満たす  
25 感光性樹脂組成物を提供すること、すなわち、高感度、高解像力で、良  
好なパターンを形成することができ、高アスペクト比を有するとともに

製造時のスループットも優れ、寸法精度のプロセス依存性も小さい感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

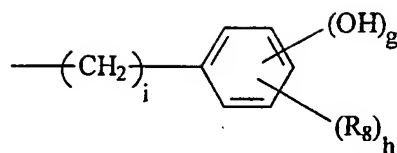
- 5      本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、特定の感光性ノボラック樹脂と特定の溶解抑止剤とを含有するポジ型感光性樹脂組成物を用いることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明を成したものである。

- すなわち、本発明は、(i) 低分子量成分が分別処理により除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂と *o*-ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物またはアルカリ可溶性ノボラック樹脂と *o*-ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物を分別処理することにより低分子量成分を除去して得た分別処理物からなる感光性ノボラック樹脂と、(ii) 下記一般式 (I) で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物からなる溶解抑止剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。



- (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ および $R_7$ は、各々独立して、  
20     $H$ 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、シクロヘキシ

ル基、または式：



で表される基を表し、 $\text{R}_g$ はH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の  
 アルコキシ基またはシクロヘキシル基を表し、 $m$ および $n$ は、各々、0  
 5、1または2であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $h$ は、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の  
 整数であり、 $i$ は0、1または2である。)

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の感光性ノボラック樹脂を製造するための原料として用いられ  
 10 る、低分子量成分が分別処理により除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類の少なくとも1種とホルマリンなどのアルデヒド類とを重縮合することによって得られるノボラック型のフェノール樹脂を分別処理して、低分子量成分を除去することにより製造される。

このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造するために用いられるフェ  
 15 ノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾールおよびm-クレゾールなどのクレゾール類、3, 5-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノールなどのキシレノール類、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリ  
 20 メチルフェノールなどのトリメチルフェノール類、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノールなどのt-ブチルフェノール類、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2, 3-ジメトキシフェノール、2

、5-ジメトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノールなどのメ  
トキシフェノール類、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、  
4-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、3, 5-ジエチ  
ルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、3, 4, 5-トリ  
5 エチルフェノールなどのエチルフェノール類、o-クロロフェノール、  
m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2, 3-ジクロロフェ  
ノールなどのクロロフェノール類、レゾルシノール、2-メチルレゾル  
シノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなど  
のレゾルシノール類、5-メチルカテコールなどのカテコール類、5-  
10 メチルピロガロールなどのピロガロール類、ビスフェノールA、B、C  
、D、E、Fなどのビスフェノール類、2, 6-ジメチロール-p-ク  
レゾールなどのメチロール化クレゾール類、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフ  
トールなどのナフトール類などを挙げることができる。これらは単独で  
または複数種の混合物として用いられる。

15 また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、サリチルアルデヒド  
、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒド  
ロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、こ  
れらは単独でまたは複数種の混合物として用いられる。

これらフェノール類の少なくとも1種とホルマリンなどのアルデヒド  
20 類との重縮合は、例えば蔞酸を触媒として用いる従来周知あるいは公知  
の方法により行われる。この重縮合反応により得られたノボラック樹脂  
中の低分子量成分を除去する分別処理方法としては、公知の任意の方法  
を採用することができる。分別処理方法としては、例えば、異なる溶解  
性を有する2種の溶剤中でノボラック樹脂を分別する液-液分別法や、  
25 低分子量成分を遠心分離により除去する方法等を挙げることができる。  
また、ノボラック樹脂の低分子量成分の除去は、アルカリ可溶性ノボラ

ック樹脂と  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物を反応させた後で行ってもよいが、これらを反応させる前に実施する方が、分別処理時の加熱によって感光剤が失活する恐れがないためおよび安全上好ましい。なお、反応物の分別処理は、ノボラック樹脂の分別処理と同様の方法により可能

5 である。

本件発明における低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、以下の「ノボラック樹脂の溶解速度の測定法」で測定される、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対するノボラック樹脂の溶解速度が、 $10 \sim 180 \text{ \AA} / \text{sec}$ であることが必要で、  
10  $20 \sim 150 \text{ \AA} / \text{sec}$ であることが好ましい。溶解速度が、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満の場合は、低感度化、溶解残りの原因となり、また十分な解像性が得られないし、溶解速度が、 $180 \text{ \AA} / \text{sec}$ より大きいときは現像後の膜減りが大きく良好なパターンを得ることが難しい。

(ノボラック樹脂の溶解速度の測定法)

15 ノボラック樹脂20gを80gのエチルラクトート/ $n$ -ブチルアセテート(85/15)混合溶媒に溶解した後、 $0.5 \mu\text{m}$ のテフロンフィルターでろ過し、得られた樹脂溶液をリソテックジャパン社製スピナーコーター(LARC ULTIMA-1000)により、HMDS処理した4インチシリコンウェハーに、 $100^\circ\text{C}$ 、90秒間ホットプレート  
20 にてベークした後、約 $1 \mu\text{m}$ の樹脂膜が得られるよう塗布する。 $100^\circ\text{C}$ 、90秒間ホットプレートにてベークした後、膜厚を大日本スクリーン社製膜厚測定装置(ラムダエース)にて正確に測定する。次いで、得られたシリコンウェハーを $23^\circ\text{C}$ に保持されたクラリアントジャパン社製アルカリ現像液(AZ<sup>®</sup> 300MIFデペロツパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)に浸漬し、ウェハー上の  
25 樹脂膜が完全に溶解する時間を測定し、膜圧と溶解時間からノボラック



樹脂の溶解速度を算出する。

一方、本発明の感光性ノボラック樹脂を製造するための原料として用いられる  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物は、従来感光性樹脂組成物の感光剤としてあるいは感光剤を製造するために用いることが知られ、ノボラック樹脂と反応した後においてもその感光性を保持するものであれば何れのものでもよい。このような  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物としては、例えば 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロリドなどの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライド類を挙げることができる。これら  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物は、単独で用いることもできるし、2 種以上を混合して用いることもできる。本発明の感光性ノボラック樹脂は、単一の感光性ノボラック樹脂であってもよいし、2 種以上の感光性ノボラック樹脂の混合物であってもよい。感光性ノボラック樹脂が 2 種以上の感光性ノボラック樹脂の混合物である場合、ノボラック樹脂と各単一の  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物とを反応させ、その後これら 2 種以上の感光性ノボラック樹脂を混合して製造してもよいし、あるいは前もって混合した  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物をノボラック樹脂と反応させて製造してもよいが、各々単独にノボラック樹脂と反応させた後に混合したものが好ましい。本発明において好ましく用いられる  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物は、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド単独もしくは 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリドと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドとの組み合わせである。

アルカリ可溶性ノボラック樹脂と  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物と

の反応は、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂と  $\alpha$ -ナフトキノンジ  
アジドスルホン酸クロリドとを溶剤に溶解し、この溶液に有機アミン溶  
液を滴下する方法など従来公知の何れの方法によってもよい。本発明の  
感光性ノボラック樹脂は、低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノ  
5 ボラック樹脂に対する  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物の反応置換率が  
、該ノボラック樹脂の水酸基の水素原子に対して、3～25モル%であ  
るものが好ましく、さらには4～15モル%であるものがより好ましい  
。反応置換率が3モル%未満では、目的とする解像性が得られ難くなり  
、また25モル%より多い場合には、ポジ型パターンに現像残りが生じ  
10 る傾向が強くなるからである。

また、本発明の感光性樹脂組成物の溶解抑止剤として用いられる、  
上記一般式 (I) で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物  
としては、例えば、4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール、2,  
6-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル] -4-メ  
15 チルフェノール、4, 4' - [1- [4- [1- (4-ヒドロキシフェ  
ニル) -1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール、  
4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4- [ビス (4-ヒド  
ロキシフェニル) メチル] -2-エトキシフェノール]、4, 4' -  
[(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3-ジメチルフェ  
20 ノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2  
、6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)  
メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、2, 2' - [(2-ヒ  
ドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノール]、  
2, 2' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5-ジ  
25 メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メ  
チレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4- [ビス (3

ーシクロヘキシルー４ーヒドロキシー６ーメチルフェニル) メチル] ー  
 1, 2ーベンゼンジオール、４, ６ービス [(3, 5ージメチルー４ー  
 ヒドロキシフェニル) メチル] ー1, 2, 3ーベンゼントリオール、４  
 , ４' ー [(2ーヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3ーメチルフ  
 5 エノール]、４, ４', ４'' ー (3ーメチルー1ープロパニルー3ーイリ  
 ジン) トリスフェノール、４, ４', ４'', ４''' ー (1, 4ーフェニレ  
 ンジメチリジン) テトラキスフェノール、2, 4, 6ートリス [(3,  
 5ージメチルー４ーヒドロキシフェニル) メチル] ー1, 3ーベンゼン  
 ジオール、2, 4, 6ートリス [(3, 5ージメチルー2ーヒドロキシ  
 10 フェニル) メチル] ー1, 3ーベンゼンジオール、４, ４' ー [1ー  
 [4ー [1ー [4ーヒドロキシー3, 5ービス [(ヒドロキシー3ーメ  
 チルフェニル) メチル] フェニル] ー1ーメチルエチル] フェニル] エ  
 チリデン] ビス [2, 6ービス (ヒドロキシー3ーメチルフェニル) メ  
 チル] フェノールなどを挙げることができる。これらのフェノール性水  
 15 酸基を有する低分子化合物は、感光性ノボラック樹脂100重量部に対  
 して通常2〜20重量部、好ましくは5〜15重量部用いられる。

本発明の感光性ノボラック樹脂およびフェノール性水酸基を有する低  
 分子化合物である溶解抑止剤は、溶剤に溶解されてポジ型感光性樹脂組  
 成物とされる。これら成分を溶解させる溶剤としては、エチレングリコ  
 20 ールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等の  
 エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノ  
 メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルア  
 セテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、  
 プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ  
 25 エチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プ  
 ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコ

ールモノエチルエーテルアセテート等のブピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上の混合物として用いられる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じ、キノンジアジド基を含む感光剤を配合することができる。これらの感光剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドと、これら酸クロリドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られる。この酸クロリドと縮合可能な官能基としては、水酸基、アミノ基などが挙げられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む化合物としては、例えば、

15    1    2    3    4    5    6    7    8    9    10    11    12    13    14    15    16    17    18    19    20    21    22    23    24    25    26    27    28    29    30    31    32    33    34    35    36    37    38    39    40    41    42    43    44    45    46    47    48    49    50    51    52    53    54    55    56    57    58    59    60    61    62    63    64    65    66    67    68    69    70    71    72    73    74    75    76    77    78    79    80    81    82    83    84    85    86    87    88    89    90    91    92    93    94    95    96    97    98    99    100    101    102    103    104    105    106    107    108    109    110    111    112    113    114    115    116    117    118    119    120    121    122    123    124    125    126    127    128    129    130    131    132    133    134    135    136    137    138    139    140    141    142    143    144    145    146    147    148    149    150    151    152    153    154    155    156    157    158    159    160    161    162    163    164    165    166    167    168    169    170    171    172    173    174    175    176    177    178    179    180    181    182    183    184    185    186    187    188    189    190    191    192    193    194    195    196    197    198    199    200    201    202    203    204    205    206    207    208    209    210    211    212    213    214    215    216    217    218    219    220    221    222    223    224    225    226    227    228    229    230    231    232    233    234    235    236    237    238    239    240    241    242    243    244    245    246    247    248    249    250    251    252    253    254    255    256    257    258    259    260    261    262    263    264    265    266    267    268    269    270    271    272    273    274    275    276    277    278    279    280    281    282    283    284    285    286    287    288    289    290    291    292    293    294    295    296    297    298    299    300    301    302    303    304    305    306    307    308    309    310    311    312    313    314    315    316    317    318    319    320    321    322    323    324    325    326    327    328    329    330    331    332    333    334    335    336    337    338    339    340    341    342    343    344    345    346    347    348    349    350    351    352    353    354    355    356    357    358    359    360    361    362    363    364    365    366    367    368    369    370    371    372    373    374    375    376    377    378    379    380    381    382    383    384    385    386    387    388    389    390    391    392    393    394    395    396    397    398    399    400    401    402    403    404    405    406    407    408    409    410    411    412    413    414    415    416    417    418    419    420    421    422    423    424    425    426    427    428    429    430    431    432    433    434    435    436    437    438    439    440    441    442    443    444    445    446    447    448    449    450    451    452    453    454    455    456    457    458    459    460    461    462    463    464    465    466    467    468    469    470    471    472    473    474    475    476    477    478    479    480    481    482    483    484    485    486    487    488    489    490    491    492    493    494    495    496    497    498    499    500    501    502    503    504    505    506    507    508    509    510    511    512    513    514    515    516    517    518    519    520    521    522    523    524    525    526    527    528    529    530    531    532    533    534    535    536    537    538    539    540    541    542    543    544    545    546    547    548    549    550    551    552    553    554    555    556    557    558    559    560    561    562    563    564    565    566    567    568    569    570    571    572    573    574    575    576    577    578    579    580    581    582    583    584    585    586    587    588    589    590    591    592    593    594    595    596    597    598    599    600    601    602    603    604    605    606    607    608    609    610    611    612    613    614    615    616    617    618    619    620    621    622    623    624    625    626    627    628    629    630    631    632    633    634    635    636    637    638    639    640    641    642    643    644    645    646    647    648    649    650    651    652    653    654    655    656    657    658    659    660    661    662    663    664    665    666    667    668    669    670    671    672    673    674    675    676    677    678    679    680    681    682    683    684    685    686    687    688    689    690    691    692    693    694    695    696    697    698    699    700    701    702    703    704    705    706    707    708    709    710    711    712    713    714    715    716    717    718    719    720    721    722    723    724    725    726    727    728    729    730    731    732    733    734    735    736    737    738    739    740    741    742    743    744    745    746    747    748    749    750    751    752    753    754    755    756    757    758    759    760    761    762    763    764    765    766    767    768    769    770    771    772    773    774    775    776    777    778    779    780    781    782    783    784    785    786    787    788    789    790    791    792    793    794    795    796    797    798    799    800    801    802    803    804    805    806    807    808    809    810    811    812    813    814    815    816    817    818    819    820    821    822    823    824    825    826    827    828    829    830    831    832    833    834    835    836    837    838    839    840    841    842    843    844    845    846    847    848    849    850    851    852    853    854    855    856    857    858    859    860    861    862    863    864    865    866    867    868    869    870    871    872    873    874    875    876    877    878    879    880    881    882    883    884    885    886    887    888    889    890    891    892    893    894    895    896    897    898    899    900    901    902    903    904    905    906    907    908    909    910    911    912    913    914    915    916    917    918    919    920    921    922    923    924    925    926    927    928    929    930    931    932    933    934    935    936    937    938    939    940    941    942    943    944    945    946    947    948    949    950    951    952    953    954    955    956    957    958    959    960    961    962    963    964    965    966    967    968    969    970    971    972    973    974    975    976    977    978    979    980    981    982    983    984    985    986    987    988    989    990    991    992    993    994    995    996    997    998    999    1000    1001    1002    1003    1004    1005    1006    1007    1008    1009    1010    1011    1012    1013    1014    1015    1016    1017    1018    1019    1020    1021    1022    1023    1024    1025    1026    1027    1028    1029    1030    1031    1032    1033    1034    1035    1036    1037    1038    1039    1040    1041    1042    1043    1044    1045    1046    1047    1048    1049    1050    1051    1052    1053    1054    1055    1056    1057    1058    1059    1060    1061    1062    1063    1064    1065    1066    1067    1068    1069    1070    1071    1072    1073    1074    1075    1076    1077    1078    1079    1080    1081    1082    1083    1084    1085    1086    1087    1088    1089    1090    1091    1092    1093    1094    1095    1096    1097    1098    1099    1100    1101    1102    1103    1104    1105    1106    1107    1108    1109    1110    1111    1112    1113    1114    1115    1116    1117    1118    1119    1120    1121    1122    1123    1124    1125    1126    1127    1128    1129    1130    1131    1132    1133    1134    1135    1136    1137    1138    1139    1140    1141    1142    1143    1144    1145    1146    1147    1148    1149    1150    1151    1152    1153    1154    1155    1156    1157    1158    1159    1160    1161    1162    1163    1164    1165    1166    1167    1168    1169    1170    1171    1172    1173    1174    1175    1176    1177    1178    1179    1180    1181    1182    1183    1184    1185    1186    1187    1188    1189    1190    1191    1192    1193    1194    1195    1196    1197    1198    1199    1200    1201    1202    1203    1204    1205    1206    1207    1208    1209    1210    1211    1212    1213    1214    1215    1216    1217    1218    1219    1220    1221    1222    1223    1224    1225    1226    1227    1228    1229    1230    1231    1232    1233    1234    1235    1236    1237    1238    1239    1240    1241    1242    1243    1244    1245    1246    1247    1248    1249    1250    1251    1252    1253    1254    1255    1256    1257    1258    1259    1260    1261    1262    1263    1264    1265    1266    1267    1268    1269    1270    1271    1272    1273    1274    1275    1276    1277    1278    1279    1280    1281    1282    1283    1284    1285    1286    1287    1288    1289    1290    1291    1292    1293    1294    1295    1296    1297    1298    1299    1300    1301    1302    1303    1304    1305    1306    1307    1308    1309    1310    1311    1312    1313    1314    1315    1316    1317    1318    1319    1320    1321    1322    1323    1324    1325    1326    1327    1328    1329    1330    1331    1332    1333    1334    1335    1336    1337    1338    1339    1340    1341    1342    1343    1344    1345    1346    1347    1348    1349    1350    1351    1352    1353    1354    1355    1356    1357    1358    1359    1360    1361    1362    1363    1364    1365    1366    1367    1368    1369    1370    1371    1372    1373    1374    1375    1376    1377    1378    1379    1380    1381    1382    1383    1384    1385    1386    1387    1388    1389    1390    1391    1392    1393    1394    1395    1396    1397    1398    1399    1400    1401    1402    1403    1404    1405    1406    1407    1408    1409    1410    1411    1412    1413    1414    1415    1416    1417    1418    1419    1420    1421    1422    1423    1424    1425    1426    1427    1428    1429    1430    1431    1432    1433    1434    1435    1436    1437    1438    1439    1440    1441    1442    1443    1444    1445    1446    1447    1448    1449    1450    1451    1452    1453    1454    1455    1456    1457    1458    1459    1460    1461    1462    1463    1464    1465    1466    1467    1468    1469    1470    1471    1472    1473    1474    1475    1476    1477    1478    1479    1480    1481    1482    1483    1484    1485    1486    1487    1488    1489    1490    1491    1492    1493    1494    1495    1496    1497    1498    1499    1500    1501    1502    1503    1504    1505    1506    1507    1508    1509    1510    1511    1512    1513    1514    1515    1516    1517    1518    1519    1520    1521    1522    1523    1524    1525    1526    1527    1528    1529    1530    1531    1532    1533    1534    1535    1536    1537    1538    1539    1540    1541    1542    1543    1544    1545    1546    1547    1548    1549    1550    1551    1552    1553    1554    1555    1556    1557    1558    1559    1560    1561    1562    1563    1564    1565    1566    1567    1568    1569    1570    1571    1572    1573    1574    1575    1576    1577    1578    1579    1580    1581    1582    1583    1584    1585    1586    1587    1588    1589    1590    1591    1592    1593    1594    1595    1596    1597    1598    1599    1600    1601    1602    1603    1604    1605    1606    1607    1608    1609    1610    1611    1612    1613    1614    1615    1616    1617    1618    1619    1620    1621    1622    1623    1624    1625    1626    1627    1628    1629    1630    1631    1632    1633    1634    1635    1636    1637    1638    1639    1640    1641    1642    1643    1644    1645    1646    1647    1648    1649    1650    1651    1652    1653    1654    1655    1656    1657    1658    1659    1660    1661    1662    1663    1664    1665    1666    1667    1668    1669    1670    1671    1672    1673    1674    1675    1676    1677    1678    1679    1680    1681    1682    1683    1684    1685    1686    1687    1688    1689    1690    1691    1692    1693    1694    1695    1696    1697    1698    1699    1700    1701    1702    1703    1704    1705    1706    1707    1708    1709    1710    1711    1712    1713    1714    1715    1716    1717    1718    1719    1720    1721    1722    1723    1724    1725    1726    1727    1728    1729    1730    1731    1732    1733    1734    1735    1736    1737    1738    1739    1740    1741    1742    1743    1744    1745    1746    1747    1748    1749    1750    1751    1752    1753    1754    1755    1756    1757    1758    1759    1760    1761    1762    1763    1764    1765    1766    1767    1768    1769    1770    1771    1772    1773    1774    1775    1776    1777    1778    1779    1780    1781    1782    1783    1784    1785    1786    1787    1788    1789    1790    1791    1792    1793    1794    1795    1796    1797    1798    1799    1800    1801    1802    1803    1804    1805    1806    1807    1808    1809    1810    1811    1812    1813    1814    1815    1816    1817    1818    1819    1820    1821    1822    1823    1824    1825    1826    1827    1828    1829    1830    1831    1832    1833    1834    1835    1836    1837    1838    1839    1840    1841    1842    1843    1844    1845    1846    1847    1848    1849    1850    1851    1852    1853    1854    1855    1856    1857    1858    1859    186

等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合わせてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ従来感光性樹脂組成物の添加剤として用いられている、染料、接着助剤、界面活性剤等を配合することができる。染料としては、例えばメチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 $\epsilon$ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤としては、例えばポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類およびその誘導体等の非イオン系界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭硝子社製）等のフッ素含有界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、TiN, SiN, SiONなどの無機反射防止膜や、AZ<sup>®</sup> BARLi、AZ<sup>®</sup> BARLi II（何れもクラリアントジャパン社製）などの有機反射防止膜と組み合わせて用いることもできる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、例えば反射防止膜が設けられたシリコンウエハー等の基板上に、スピコートなどにより塗布され、感光性樹脂組成物が塗布された基板はベーキングされて基板上に感光性樹脂膜が形成される。この感光性樹脂膜が形成された基板は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの放射線により露光された後、アルカリ性現像剤によって現像されて、高解像で、パターン形状の良好なレジストパターンが形成される。

### 図面の簡単な説明

第1図は、合成例1で製造されたノボラック樹脂AのGPCチャート図である。また第2図は、ノボラック樹脂Aを分別処理して得られたノボラック樹脂BのGPCチャート図である。

5

### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をその実施例をもって具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### 合成例1 ノボラック樹脂の合成および分別処理

- 10 m-クレゾール80g、p-クレゾール120g、37%ホルマリン水溶液112gおよび蔭酸0.32gを、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を付した1リットルのセパラブルフラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し、16時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に1mmHgまで減圧して、水、未反応のクレゾールモノ
- 15 マー、ホルムアルデヒドおよび蔭酸等を除去した。その後熔融したノボラック樹脂をフラスコより取り出し、室温まで冷まして、反応生成物を固化、回収した。得られたノボラック樹脂Aの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。測定結果を図1に示す。ノボラック樹脂Aのポリスチレン換算重量平均分子量は6,8
- 20 00、分散度（ $M_w/M_n$ ）は10.5、ダイマー、トリマー、テトラマーの含有率はそれぞれ12.1%、4.2%、4.5%であった。また、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は199Å/secであった。

- 次に、このノボラック樹脂A100gをメタノール234gに完全に
- 25 溶解させた後、これに純水83.5gを攪拌しながら徐々に加えた。10分間攪拌後、更に純水83.5gを攪拌しながら徐々に加えた。攪拌

中得られた沈殿物をろ過により取り出した。更に、このメタノール溶解、純水洗浄およびろ過を繰り返し行い、白色の樹脂分を得た。この樹脂分を40℃に加熱し、減圧下で48時間乾燥させてノボラック樹脂Bを得た。ノボラック樹脂Bの分子量をGPCにより測定した。測定の結果を図2に示す。ノボラック樹脂Bのポリスチレン換算重量平均分子量は8,000、分散度は7.9、ダイマー、トリマー、テトラマーの含有率はそれぞれ7.1%、2.2%、3.3%であった。また、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は40Å/secであった。

10      なお、GPC測定は次のように行った。

カラムとして、昭和電工社製GPCカラム(KF-804 1本、KF-802 2本、KF-801 1本)を用い、流量1.0ml/分、移動相に液体クロマトグラフィー用テトラヒドロフラン(THF)、カラム温度40℃にて測定した。

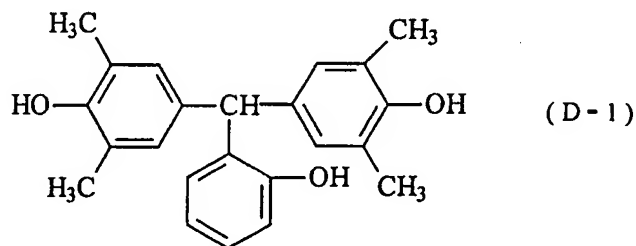
#### 15      合成例2 感光性ノボラック樹脂の合成

攪拌機、滴下ロートおよび温度計を付した1リットルの3つ口セパラルフラスコに、合成例1で調製した分別ノボラック樹脂B60g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライド6.71g、アセトン250gを仕込み、攪拌して完全に溶解させた。次にフラスコをアイスバスに浸し、フラスコの内容物を15℃に調整した後、アイスバスを取り除いた。次にアセトン25mlにトリエチルアミン3.83mlを溶解し、滴下ロートに仕込んだ後、これを1時間かけてフラスコ中へ滴下した。更に10分間攪拌した後、フラスコ内容物をろ過し、トリエチルアミン塩酸塩を除去した。次いで、ろ液を0.1N塩酸水溶液4000ml中へ攪拌しながら徐々に滴下し、析出物を得た。この析出物を水洗、ろ過した後、40℃減圧下で42時間乾燥して、感光性ノボ

ラック樹脂 C を得た。

#### 実施例 1

感光性ノボラック樹脂 C 45 g、溶解抑止剤として下記式 (D-1) で示される低分子化合物 5 g、界面活性剤メガファック R-08 (大日本インキ化学工業社製) 0.05 g を、エチルラクトート/n-ブチルアセテート (85/15) 混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5 μm のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 1 を得た。



上記で得られたポジ型感光性樹脂組成物 1 を、下記「感光性樹脂組成物の評価」にしたがって、感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルービング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(感光性樹脂組成物の評価)

塗布装置としてリソテックジャパン社製スピコーター (LARC ULTIMA-1000) を用い、感光性樹脂組成物を HMDS 処理した 4 インチシリコンウエハーに、110℃、120 秒間ホットプレートにてプリベークを行った後、約 6 μm のレジスト膜が得られるように塗布する。塗布後、110℃、120 秒間ホットプレートにてプリベークを行い、形成された感光性樹脂膜の膜厚を大日本スクリーン社製膜厚測定装置 (ラムダエース) にて測定し、このシリコンウエハーを 365 nm の露光波長を有する縮小投影露光装置 (日立製作所社製、LD-5015 i CW、NA=0.50) を用いて露光量を段階的に変化させて露



光する。露光後クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ<sup>®</sup> 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用い、23℃の条件下で5分間浸漬現像してポジのレジストパターンを得る。この結果から、以下の評価基準により、感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルービング特性の評価を行う。

（1）感度

0.80μmの孤立スペースがレチクル設計通りに形成できる露光エネルギー。

10 （2）解像度

上記露光量にて解像される最小パターン寸法。

（3）パターン形状

レジストパターンが形成されたウェハー上の孤立スペースの断面形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、膜減りが無く、かつ孤立スペースのボトム寸法に対して基板からレジスト膜厚の2/3の高さでのパターン寸法の増加率が+10%未満であるものを○、同+10%以上15%未満を△、同+15%以上または膜減りがあるものを×とする。

（4）スカム

20 限界解像度における孤立パターン形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、基板上およびレジストパターンとの界面に現像残りが見られないものを○、現像残りが見られるものを×とする。

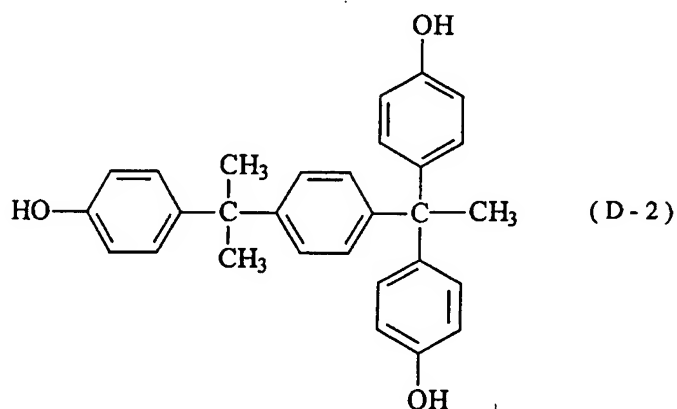
（5）マイクログルービング

25 限界解像度における孤立スペースパターン形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、レジストパターンと基板との界面でパターンの食い込みが見られないものを○、パターンの食い込みが見られるもの

を×とする。

## 実施例 2

溶解抑止剤として式 (D-1) で示される低分子化合物に替えて、下記式 (D-2) で示される低分子化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型感光性樹脂組成物 2 を得た。



実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 2 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルーピング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 10 比較例 1

分別処理を施した感光性ノボラック樹脂 C 50 g、界面活性剤メガファック R-08 (大日本インキ化学工業社製) 0.05 g をエチルラクトート/ブチルアセテート (85/15) 混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5 μm のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 3 を得た。実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 3 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルーピング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 比較例 2

分別処理前のノボラック樹脂 A を用い、感光性ノボラック樹脂 C の合成と同様の方法により、感光性ノボラック樹脂 E を得た。得られた感光性ノボラック樹脂 E 50 g、界面活性剤メガファック R-08（大日本インキ化学工業社製）0.05 g をエチルラクテート／ブチルアセテート（85／15）混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 4 を得た。実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 4 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルービング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 10 比較例 3

感光性ノボラック樹脂 E 45 g、溶解抑止剤として式（D-1）で示される低分子化合物 5 g、界面活性剤メガファック R-08（大日本インキ化学工業社製）0.05 g をエチルラクテート／ブチルアセテート（85／15）混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 5 を得た。実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 5 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルービング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	感光性ノボラック樹脂		低分子フェノール化合物		感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン 形状	スカム	マイクロ グルービング
	種類	添加量	種類	添加量					
実施例 1	C	90	D-1	10	620	0.55	○	○	○
実施例 2	C	90	D-2	10	585	0.55	○	○	○
比較例 1	C	100	-	-	920	0.80	×	×	×
比較例 2	E	100	-	-	730	0.60	○	×	×
比較例 3	E	90	D-1	10	530	0.70	△	×	×

表 1 から明らかなように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感度

、解像度に優れ、パターン形状も良好で、スカムの形成もなく、またマイクログルーピング特性も優れていることが分かる。

#### 発明の効果

- 5      以上詳述したように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、高感度、高解像力で、良好な形状を有するパターンを形成することができ、高アスペクト比を有するとともに製造時のスループットも優れ、寸法精度のプロセス依存性も小さいため、今後さらに微細化が進行すると考えられる半導体素子の製造あるいはLCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドの回路基板の製造等のレジスト材料として極めて有用である。
- 10

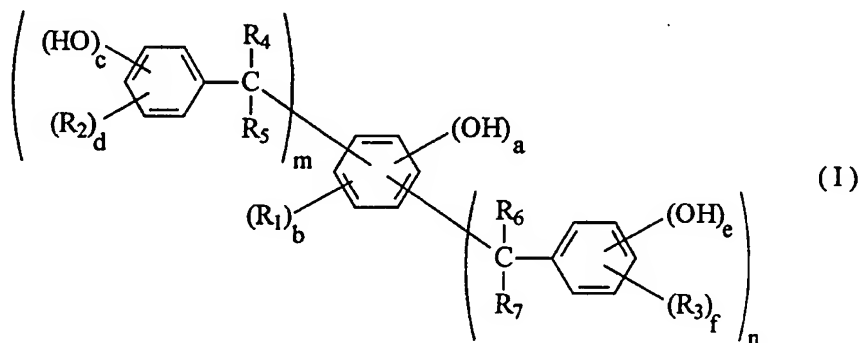
#### 産業上の利用可能性

- 15      以上述べたように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、半導体素子の製造、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等の際のフォトリソ材料として好適に用いられる。

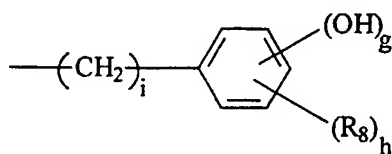
## 請 求 の 範 囲

1. (i) 分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂と $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物または
- 5 アルカリ可溶性ノボラック樹脂と $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物を分別処理することにより低分子量成分を除去して得た分別処理物からなる感光性ノボラック樹脂、および(ii) 下記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

10



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ および $R_7$ は、各々独立して、 $H$ 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、シクロヘキシル基、または式：



15

で表される基を表し、 $R_8$ は $H$ 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基またはシクロヘキシル基を表し、 $m$ および $n$ は、各々、0

、1または2であり、a、b、c、d、e、f、gおよびhは、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の整数であり、iは0、1または2である。)

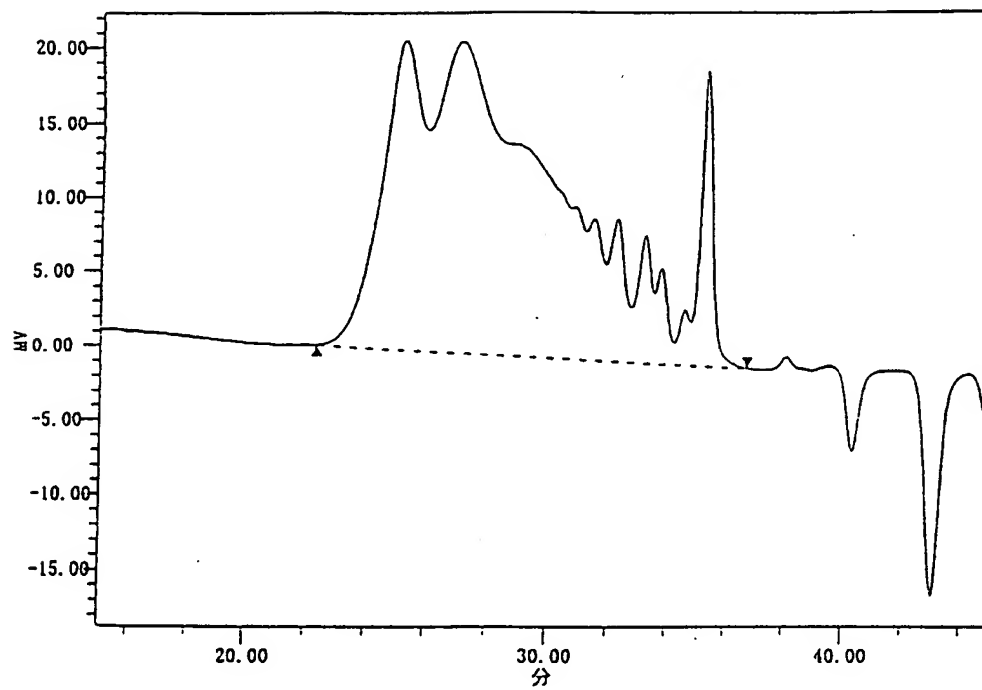
2. 上記分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボ  
5 ラック樹脂の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に  
対する溶解速度が、 $10 \sim 180 \text{ Å/sec}$ であることを特徴とする請  
求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

3. 上記分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボ  
10 ラック樹脂は、3,000～15,000のポリスチレン換算重量平均  
分子量を有し、また感光性ノボラック樹脂は、該アルカリ可溶性ノボラ  
ック樹脂の水酸基の水素原子に対する $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物  
の反応置換率が、3～25モル%であることを特徴とする請求項1記載  
のポジ型感光性樹脂組成物。

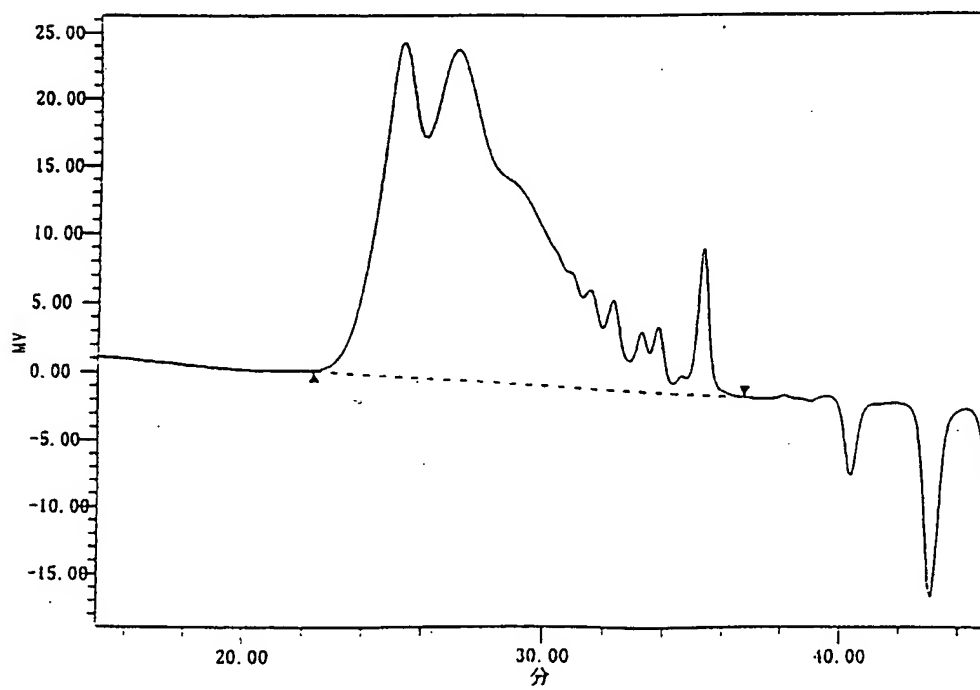
4. 上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化  
15 合物が、分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボ  
ラック樹脂100重量部に対して、0.5～20重量部含有される請求  
項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

1/1

第1図



第2図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06729

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/023, G03F7/004, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-160444, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 16 July, 1987 (16.07.87), Claims; example of compound on the pages 5-6; working examples (Family: none)	1-4
Y	JP, 6-67418, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 March, 1994 (11.03.94), Claims; Par. Nos. [0028], [0039] - [0042] (Family: none)	1-4
Y	JP, 8-129255, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claims; Par. No. [0056] & US, 5629128, A & EP, 710886, A & DE, 69510888 E	1-4
Y	JP, 10-69077, A (Shin Etsu Chem. Co., Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 February, 2000 (29.02.00)Date of mailing of the international search report  
21 March, 2000 (21.03.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>7</sup> G03F 7/023, G03F 7/004, H01L 21/027		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>7</sup> G03F 7/00 - 7/42, H01L 21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 62-160444, A (三菱油化株式会社), 16. 7月. 1987 (16. 07. 87), 特許請求の範囲、第5頁~第6頁の合成例2及び5, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 6-67418, A (日本合成ゴム株式会社), 11. 3月. 1994 (11. 03. 94), 【特許請求の範囲】、【0028】、【0039】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-4
	J P, 8-129255, A (富士写真フイルム株式会社), 21. 5月. 1996 (21. 05. 96),	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29. 02. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山 鹿 勇 次 郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3273

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	【特許請求の範囲】 , 【0056】 &US, 5629128, A&EP, 710886, A &DE, 69510888, E	1-4
Y	JP, 10-69077, A (信越化学工業株式会社) , 10. 3月. 1998 (10. 03. 98) , 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-4